

STN Karlsruhe

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
ACCESSION NUMBER: 1990-369741 [50] WPIDS
DOC. NO. CPI: C1990-160790
TITLE: Joint filling compsn. for paving stones in road
construction - contains acid hardening amino resin, pref.
melamine resin as binder.
DERWENT CLASS: A21 A93 L02 Q41
INVENTOR(S): LAU, J J; MULLER, H; RIEMENSCHN, H; SATTLER, H P
PATENT ASSIGNEE(S): (HENK) HENKEL KGAA
COUNTRY COUNT: 13
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
EP 401674	A	19901212	(199050)*				<--
R: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE							
DE 3918906	A	19901213	(199051)				

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
EP 401674	A	EP 1990-110320	19900531
DE 3918906	A	DE 1989-3918906	19890609

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1989-3918906 19890609
REFERENCE PATENTS: A3...9131; DE 3726293; EP 142795; NoSR.Pub
INT. PATENT CLASSIF.: C04B024-30; C04B026-12; C09K003-10; E01C005-02
BASIC ABSTRACT:

EP 401674 A UPAB: 19930928
Acid-hardening amino resins (I) are used as organic binder in joint filling compsns. based on finely-divided mineral filler (II) and opt. other additives, which can withstand high mechanical stress.
(I) are (largely) water-soluble before cure and are based on melamine/HCHO resins, esp. with an average deg. of substitution of 2-3. Claimed additives are a HCHO acceptor, esp. urea; and a binder retainer, pref. PVA. The pref. binder system is 450-550 (wt.) pts. (I), 80-100 pts. urea and 1-5 pts. PVA in water to a total of 1000 pts.. Proton donors, pref. mineral acids, esp. 15-20wt.% H3PO4, are used as hardeners for (I).
USE/ADVANTAGE - The compsns. are used for filling joints between paving stones in road construction. The compsn. is resistant to frost, water and the usual oils and fuels.
0/0

FILE SEGMENT: CPI GMPI
FIELD AVAILABILITY: AB
MANUAL CODES: CPI: A05-B01; A08-D02; A12-R09; L02-D09

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 401 674
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90110320.0

(51) Int. Cl.⁵: C09K 3/10

(22) Anmeldetag: 31.05.90

(30) Priorität: 09.06.89 DE 3918906

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.12.90 Patentblatt 90/50

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(72) Erfinder: Sattler, Hans-Peter
Kupferberg 54
D-4708 Kamen(DE)
Erfinder: Lau, Jens-Jürgen
Parkstrasse 27
D-4750 Unna(DE)
Erfinder: Riemenschneider, Horst
Schmiedestrasse 8
D-4750 Unna-Hemmerde(DE)
Erfinder: Müller, Heinz
Goldregenstrasse 4
D-4019 Monheim(DE)

(54) Verwendung säurehärtender Amino-Harze als Bindemittel für Fugenfüllmassen.

(57) Beschrieben wird die Verwendung von säurehärtenden Amino-Harzen als organische Bindemittel in mechanisch hochbelastbaren Fugenfüllmassen auf der Basis von feinteiligen mineralischen Füllstoffen wie Sand. Diese Fugenfüllmasse wird insbesondere zum Verfüllen von Fugen zwischen den im Straßenbau üblichen Pflastersteinen eingesetzt.

EP 0 401 674 A2

Verwendung säurehärtender Amino-Harze als Bindemittel für Fugenfüllmassen

Die Erfindung betrifft die Verwendung von säurehärtenden Amino-Harzen als organische Bindemittel in mechanisch hochbelastbaren Fugenfüllmassen auf Basis feinteiliger mineralischer Füllstoffe und gewünschtenfalls weiterer Additive. Die erfindungsgemäßen Fugenfüllmassen werden insbesondere zum Verfugen von Pflastersteinen im Straßenbau eingesetzt.

5 Das Verfugen größerer Flächen aus künstlichen und/oder natürlichen Steinen bzw. Platten stellt spezifische Anforderungen an die Fugenfüllmasse. So sollen als Grundforderung die Zwischenräume (Fugen) zwischen den Steinen bzw. Platten möglichst dauerhaft ausgefüllt werden. Fugenfüllmassen auf Basis feinteiliger mineralischer Füllstoffe zum Verfugen horizontaler Flächen können vorteilhafterweise ein Bindemittel enthalten, während vertikale Flächen zwingenderweise ein Bindemittel enthalten müssen. Dies
10 ist oftmals ein hydraulisch abbindender Zement, der in wäßriger Abmischung mit feinteiligen mineralischen Füllstoffen eine Fugenfüllmasse ergibt die als Mörtel bezeichnet wird. Derartige Zemente beeinträchtigen jedoch durch ihre Eigenfärbung den dekorativen Effekt der Sandstruktur einer verfüllten Fuge, was vielfach unerwünscht ist.

Beim Verfugen von Bodenflächen wie Straßenpflastern werden meistens keine Bindemittel verwendet.
15 Üblicherweise werden Pflastersteine, z.B. aus Granit, Porphyr oder Klinker, nach gängiger Arbeitstechnik im Sand- oder Splittbett verlegt. Die anschließende Verfugung erfolgt dabei in der Regel durch das Einfügen bzw. Einschlämmen von Sanden verschiedener Kornzusammensetzung. Dieses Verfahren besitzt mehrere Nachteile, die sich daraus ergeben, daß diese Sande nicht gebunden sind und somit nur ein loses Gefüge zwischen den Steinen darstellen. Bei starker mechanischer Belastung, z.B. durch Straßenkehrmaschinen,
20 oder hoher Wasserbelastung, z.B. durch Regengüsse, können die Sandfugen ausgewaschen bzw. ausgetragen werden. Dies kann u.U. zu einer allmählichen und unerwünschten Lockerung des Steingefüges führen insbesondere bei breiteren Pflastersteinzwischenräumen, wie sie aus optischen Gründen z.B. auf gepflasterten öffentlichen Plätzen vorzufinden sind. Weibliche Passanten mit spitzen Schuhabsätzen können mit diesen in die Sandfugen einsinken und u.U. stecken bleiben. Hieraus resultiert eine nicht unerhebliche Verletzungsgefahr. Es besteht daher, etwa seitens der Kommunen, großes Interesse an verfestigten
25 Pflastersteinfugen.

Dem Fachmann sind mehrere Alternativen zur Herstellung verfestigter Fugen bekannt. Als Bindemittel dienen zum Beispiel Epoxydharz/Härter-Kombinationen, des weiteren anorganische Bindemittel, wie hydraulisch abbindende Zemente, sowie Bitumen. Der Einsatz von Bitumen birgt die Nachteile, daß zum einen
30 nicht der optische Effekt einer Sandfuge erreicht wird und zum anderen, daß sich Bitumen als nicht ausreichend wärmestabil erweist, sondern an warmen Sommertagen, insbesondere bei direkter Sonneneinstrahlung, erweicht. Die wenigen Versuche, zementäre Mörtel zum Verfugen horizontaler Flächen einzusetzen scheiterten daran, daß beim Einschlämmen des Mörtels in die Fugen nicht vermieden werden kann, daß die Steine bzw. Platten ebenfalls mit einem zementären Schleier überzogen werden, welcher auf Grund
35 seiner gräulichen Farbe keinen ästhetischen Anblick bietet und deshalb äußerst unerwünscht ist. Zur Vermeidung derartiger Grauschleier müßten zementäre Fugenfüllmassen umständlich und zeitraubend mit dem Fugeisen eingebracht werden, was unter Arbeitszeit und damit Kostengesichtspunkten wenig praktikabel ist. Verfärbungen der Fugenmasse unter Witterungsbedingung sowie eine fortschreitende Kreidung der Oberfläche sind bei epoxydharzverfestigten Fugenmörteln beobachtet worden. Hinzu kommt, daß die
40 Verwendung von Epoxydharzen zur Fugenverfestigung aufgrund hoher Materialkosten eine äußerst unwirtschaftliche Methode darstellt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Bindemittel bereitzustellen, das in Abmischung mit feinteiligen mineralischen Füllstoffen und gewünschtenfalls weiteren Additiven eine Fugenfüllmasse ergibt, die besonders zum Verfüllen von Fugen zwischen Pflastersteinen geeignet ist. Insbesondere sollte
45 dabei eine ausreichende Festigkeit gegen Wasser- und andere Witterungseinflüsse z.B. Frost sowie gegen mechanische Belastungen gegeben sein. Eine weitere Anforderung war, den optischen Effekt der gepflasterten oder verklebten Fläche als Ganzes sowie der Fuge im Einzelnen nicht zu beeinträchtigen. Zusätzlich sollte eine möglichst wirtschaftliche Lösung über die Auswahl geeigneter Bindemittel einerseits und durch eine einfache Anwendung, die sich nicht wesentlich von herkömmlichen Einfugungsmethoden
50 unterscheiden soll, gefunden werden. Bei Straßenpflastern sollte die erhärtete Fugenfüllmasse gegen Belastungen resistent sein, wie sie sich z.B. aus dem Abhalten von Wochenmärkten, durch den Einsatz von Winter-Streumitteln oder durch üblichen Straßenverkehr, insbesondere durch Kfz-Betriebsstoffe, wie Öle und Kraftstoffe, ergeben. Auch sollte nicht erwünschter Pflanzenbewuchs unterdrückt werden.

Diese Aufgabenstellung wurde technisch gelöst durch die Verwendung von säurehärtenden Amino-Harzen als organische Bindemittel in mechanisch hochbelastbaren Fugenfüllmassen auf Basis feinteiliger

mineralischer Füllstoffe und gewünschtenfalls weiterer Additive. Bevorzugt ist die Verwendung der Fugenfüllmasse im Straßenbau zum Verfüllen von Fugen zwischen Pflastersteinen.

Dazu kann z.B. eine wäßrige Zubereitung von Melamin/Formaldehyd-Harz als Bindemittel sowie gewünschtenfalls weitere Additive, z.B. Polyvinylalkohol als bindemittelrückhaltende Komponente und Harnstoff als Formaldehydfänger, zusammen mit Quarzsand als feinteiliger mineralischer Füllstoff unter Zugabe von verdünnter Phosphorsäure als Härter in einer Zement- oder Betonmischmaschine innig miteinander vermengt und dann ähnlich wie bei der einfachen Sandverfugung mit einem Besen in die noch unverfüllten Fugen zwischen die Pflastersteine eingekehrt bzw. eingeschlämmt werden, wo dann der Aushärtungsprozeß innerhalb weniger Stunden soweit voran schreitet, daß das Pflaster begehbar wird.

Unter dem Sammelbegriff Amino-Harze werden im Sinne der Erfindung Harnstoff/- und Melamin/Formaldehyd-Kondensationsharze verstanden. Diese sind der Fachwelt seit langem bekannt und finden z.B. als Bindemittel in Lacken, insbesondere Einbrennlacken, sowie in Leimharzen, z.B. zur Holzverarbeitung, Verwendung.

Harnstoff/Formaldehyd-Kondensate mit einem Mol-Verhältnis von 1 : >1 bis 1 : 3,5 ergeben über die Methylolestufe höhermolekulare Harnstoffharze. In derartigen dreidimensionalen Harzmolekülen überwiegen, auch bei höheren Molverhältnissen von Harnstoff zu Formaldehyd, die Methylenbrücken. Endgruppen bilden die Aminogruppe des Harnstoffs oder die Methylolegruppen. Über eine teilweise Veretherung der Methylolegruppen mittels Alkoholen können die Harze modifiziert werden. Durch Weiterkondensation bis zur Aushärtung der Harze vermindern sich die Methylolegruppen. Nach Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1974, Seite 406 ff., zeichnen sich die ausgehärteten Harze insbesondere durch ihre gute Lichtechtheit, ihre Schwerbrennbarkeit und durch Geruchs- und Geschmacksfreiheit aus. Durch Mitverwendung von Melamin bei der Kondensation können die Eigenschaften der Harnstoffharze sowohl im Hinblick auf die mechanischen Prüfwerte der Werkstoffe als auch hinsichtlich der Quellwerte (Wasserfestigkeit) verbessert werden.

Ähnlich wie Harnstoff, läßt sich auch Melamin mit Formaldehyd umsetzen. Die Kondensation des Melamins mit Formaldehyd im sauren pH-Bereich geht ebenfalls über die Methylolestufe, führt aber durch Polykondensation, insbesondere bei erhöhter Temperatur, rascher zu unlöslichen Produkten, als dies bei den Methyloleharnstoffen der Fall ist.

Über das Verhältnis von Melamin zu Formaldehyd sowie über die Reaktionssparameter Druck, Temperatur, pH-Wert und Zeit lassen sich Zusammensetzung und Vernetzungsgrad der entstehenden Kondensate - und damit auch ihre Eigenschaften - gezielt variieren. Als erfindungsgemäße Melamin/Formaldehyd-Harze werden handelsübliche Kondensationsprodukte bevorzugt, die im Mittel 2 bis 3 Moleküle Formaldehyd pro Molekül Melamin (Substitutionsgrad 2 bis 3) aufweisen.

Während die Wärmehärtung der Melamin/Formaldehyd-Harze keines besonderen Härtersystems bedarf, muß bei der Kalt-Härtung stärker sauer gearbeitet werden als bei den entsprechenden Harnstoffharzen. Ebenso wie die Harnstoffharze lassen sich die Melaminharze durch die Veretherung der Melamin-Methyloleverbindungen mit Alkoholen modifizieren.

Die Melamin/Formaldehyd-Kondensations-Produkte zeichnen sich nach o.g. Ullmann durch ihre gute Temperaturbeständigkeit und vor allem durch ihre sehr gute Wasserfestigkeit aus. Zudem sind sie optisch transparent. Desweiteren weisen Melamin/- als auch Harnstoff/Formaldehyd-Harze den Vorteil auf, daß sie eine gute Lichtresistenz und Alterungsbeständigkeit besitzen. Sie sind im ausgehärteten Zustand gegen übliche organische Lösungsmittel beständig, nicht jedoch gegenüber stärkeren Säuren und Basen, wenn diese in konzentrierter Form über einen längeren Zeitraum einwirken.

Amino-Harze fanden bislang hauptsächlich Verwendung als Preßmassen, Tränk- und Gießharze sowie in Leimen und Lacken. Als Bindemittel für Mineralstoffe zur Herstellung von Kunststeinen im Preßformverfahren sind Melaminharze in einer wärmehärtenden Ausführung bekannt, z.B. aus der DE 19 51 547. Hierbei wird das Harz bei hohem Druck und hohen Temperaturen in einer Form zur Aushärtung gebracht. Es handelt sich also hierbei, im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung, nicht um eine im Außenbereich frei verarbeitbare Masse, die in der Lage wäre, bei üblichen Außentemperaturen in angemessener Zeit auszuhärten.

Besonders vorteilhaft bei der vorliegenden Erfindung ist der Umstand, daß die vorzugsweise verwendeten Amino-Harze wenigstens weitgehend in Wasser löslich und somit die Bindemittelzubereitungen bzw. die Fugenfüllmassen lösemittelfrei formulierbar sind, was aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes wünschenswert ist. Aus gleichem Grund werden zur Abreaktion des Formaldehyds dem Fachmann bekannte Formaldehydfänger als Additiv verwendet, wobei vorzugsweise Harnstoff eingesetzt wird. Die Zugabe einer bindemittelrückhaltenden Komponente in der Fugenfüllmasse verhindert ein vorzeitiges Ausschwemmen oder Auswaschen des Bindemittels. Bevorzugt wird als bindemittelrückhaltende Komponente Polyvinylalkohol eingesetzt. Des weiteren können auch z.B. Stärke und/oder Cellulose sowie deren

Chemikalienbeständigkeit in der Dauerbelastung			
Chemikalie	nach 24 h Belastung	nach 7 d Belastung	nach 14 d Belastung
Schwefelsäure	sandet	sandet	brüchig
Ethylenglykol	k.V.	k.V.	sandet
Ethanol	k.V.	k.V.	k.V.
Essigsäure	k.V.	k.V.	k.V.
Super Benzin	k.V.	k.V.	k.V.
Milchsäure	k.V.	k.V.	k.V.
Öl (mineral.)	k.V.	k.V.	k.V.
Natronlauge	k.V.	k.V.	sandet
Salzsäure	sandet	sandet	brüchig
Testbenzin	k.V.	k.V.	k.V.
Zitronensäure	k.V.	k.V.	k.V.
Harnstoff	k.V.	k.V.	k.V.
Calciumchlorid	k.V.	k.V.	k.V.
Natriumsulfat	k.V.	k.V.	k.V.
Ammoniak konz.	k.V.	k.V.	k.V.
Streusalz	k.V.	k.V.	k.V.
farblich wurden keine Veränderungen festgestellt			
k.V. = keine Veränderung			

Die Fugenfüllmasse ist frost- und wasserbeständig sowie weitestgehend resistent gegen übliche Öle und Kraftstoffe. Auch nach 1000 Stunden im Witterungsrad, d.h. nach mehreren hundert Zyklen der nacheinander abfolgenden Einwirkungen von Nässe, Wärme und UV-Strahlung, wiesen die Testprismen keine nennenswerte Abnutzung, Einbußen der mechanischen Belastbarkeit oder optische Beeinträchtigungen auf. Das erwünschte optische Erscheinungsbild einer Sandfuge wurde durch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Bindemittelzubereitung nicht beeinträchtigt.

Ansprüche

1. Verwendung von säurehärtenden Amino-Harzen als organische Bindemittel in mechanisch hochbelastbaren Fugenfüllmassen auf Basis feinteiliger mineralischer Füllstoffe und gewünschtenfalls weiterer Additive.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fugenfüllmasse im Straßenbau zum Verfüllen von Fugen zwischen Pflastersteinen verwendet wird.
3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Harze verwendet werden, die vor dem Härtingsprozeß wenigstens weitgehend in Wasser löslich sind.
4. Ausführungsform nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Bindemittel zum zumindest überwiegenden Anteil Melamin/Formaldehyd-Harze, insbesondere mit einem mittleren Substitutionsgrad von 2 bis 3, eingesetzt werden.
5. Ausführungsform nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Additiv zum Abfangen von Formaldehyd aus den verwendeten Harzen ein Formaldehydfänger, insbesondere Harnstoff, eingesetzt wird.
6. Ausführungsform nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Fugenfüllmasse unter Zugabe einer bindemittelrückhaltenden Komponente als Additiv, vorzugsweise Polyvinylalkohol, verwendet wird.
7. Ausführungsform nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß feinteilige mineralische Füllstoffe mit zumindest überwiegend körniger Struktur vorzugsweise Sande, insbesondere Quarzsande, bevorzugt mit einer Korngrößenobergrenze von ca. 1 mm bis 2 mm im Durchmesser, eingesetzt werden.
8. Ausführungsform nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel in einer Zubereitung aus 450 Gew.-Teilen bis 550 Gew.-Teilen Amino-Harz, 80 Gew.-

Teilen bis 100 Gew.-Teilen Harnstoff und 1 Gew.-Teil bis 5 Gew.-Teilen Polyvinylalkohol, Rest zu 1000 Gew.-Teilen Wasser verwendet wird.

9. Ausführungsform nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Härtungsmittel für die eingesetzten säurehärtenden Amino-Harze Protonen-Donatoren, vorzugsweise Mineralsäuren, bevorzugt Phosphorsäure, insbesondere im Konzentrationsbereich von 15 Gew.-% bis 20 Gew.-%, eingesetzt werden.

10. Ausführungsform nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Fugenfüllmasse eine Mischung folgender Komponenten:

- a) Sand. 140 bis 260 Gew.-Teile, bevorzugt 170 bis 230 Gew.-Teile,
 - b) Bindemittelzubereitung, 10 bis 40 Gew.-Teile, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-Teile,
 - c) Phosphorsäure, 1 - 4 Gew.-Teile, bevorzugt 2 - 3 Gew.-Teile, zumindest anteilsweise substituierbar durch äquimolare Mengen anderer Säuren,
- jeweils bezogen auf die nicht-wäßrigen Anteile, Verwendung findet.

11. Verfahren zur Herstellung von Fugenfüllmassen - unter Verwendung von säurehärtenden Amino-Harzen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 - und zur Verfügung von Pflastersteinen, dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralstoffe, die Bindemittelzubereitung sowie der Härter innig miteinander vermischt und anschließend in die Fugen eingefegt oder eingeschlämmt wird.

12. Verfahren zur Herstellung von Fugenfüllmassen - unter Verwendung von säurehärtenden Amino-Harzen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 - und zur Verfügung von Pflastersteinen, dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralstoffe und die Bindemittelzubereitung innig miteinander vermengt und anschließend, nach dem Einfegen oder Einschlämmen in die Fugen, der Härter, vorzugsweise durch Sprühen, aufgebracht wird.

13. Verfahren zur Herstellung von Fugenfüllmassen unter Verwendung von säurehärtenden Amino-Harzen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 - und zur Verfügung von Pflastersteinen, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verfestigung der Pflastersteinzwischenräume bereits sandverfugter Pflaster eine wäßrige Zubereitung des Bindemittels und der Härter separat oder gemeinsam Auftrag, vorzugsweise durch Sprühen, aufgetragen werden.

30

35

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO